

**Polymer fibres with high tensile strength and modulus - by stretching polymer gel filaments contg. large amts. of solvent at between the swelling point and m.pt. of the polymer**

**Patent Assignee:** STAMICARBON BV

**Inventors:** LEMSTRA P J; PENNINGES A J; SMITH P

### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
BE 881587	A	19800807				198034	B
DE 3004699	A	19800821				198035	
NL 7900990	A	19800812				198035	
GB 2042414	A	19800924				198039	
SE 8000997	A	19800908				198039	
BR 8000775	A	19801021				198045	
FR 2448587	A	19801010				198048	
ZA 8000528	A	19801125				198108	
US 4344908	A	19820817				198235	
GB 2042414	B	19821222				198251	
CA 1152272	A	19830823				198340	
CS 8000810	A	19840813				198443	
JP 60075606	B	19850430				198523	
JP 60075607	B	19850430				198523	
NL 177840	B	19850701				198530	
CH 650535	A	19850731				198534	
SU 1138041	A	19850130				198534	
AT 8000652	A	19850815				198538	
JP 55107506	A	19800818				198547	
JP 85047922	B	19851024				198547	
DE 3051066	A	19861127				198649	

JP 62045714	A	19870227				198714
DE 3004699	C	19871029				198743
DE 3051066	C	19871210				198749
IT 1144056	B	19861029				198832
JP 89008732	B	19890215				198910
MX 189277	B	19980707	MX 923707	A	19920629	200034

**Priority Applications (Number Kind Date):** NL 79990 A ( 19790208)

### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
MX 189277	B			D01F-006/004	

### Abstract:

BE 881587 A

Polymer filaments with a high tensile strength and modulus are made by stretching polymer filaments contg. a considerable amt. of a solvent for the polymer, at a temp. between the swelling point and the m. pt. of the polymer.

Pref. a 1-5 wt.% soln. of the polymer is spun in the usual way and the resulting filaments are cooled to below the dissolution temp. of the polymer. The resulting filaments, pref. contg.  $\geq 25$  wt.%, esp.  $\geq 100$  wt.% solvent w.r.t. polymer, are then stretched  $\geq 5$  times, esp.  $\geq 10$  times at a temp. between the swelling temp. of the polymer in the solvent and the m. pt. of the polymer, with at least partial evapn. of the solvent.

The process gives filaments with high tensile strength and modulus. It is esp. applicable to polyolefin fibres, e.g. in the prodn. of polyethylene filaments with a tensile strength of  $\geq 1.2$  GPa. The prods. are useful in all applications requiring high strength fibres, e.g. as reinforcements, tyre cords, etc.

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 2540725

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭64-8732

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和64年(1989)2月15日

D 01 F 6/04  
D 02 J 1/22A-6791-4L  
J-6936-4L

発明の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 ポリエチレン延伸フィラメント

⑯特 願 昭59-168738

⑰公 開 昭60-75607

⑱出 願 昭55(1980)2月7日

⑲昭60(1985)4月30日

⑳特 願 昭55-14245の分割

特許法第30条第 項適用

優先権主張 ㉑1979年2月8日㉒オランダ(NL)㉓7900990

㉔発 明 者 ポール スミス オランダ国6135・イー・ビー・シッタード、リイネストラート・16

㉕発 明 者 ビーター ヤン レム オランダ国6444・テー・エックス・ブランサム、ウォルカランダスストラート・3

㉖発 明 者 アルバートス ヨハネ オランダ国9331・ビー・イー・ノーグ、エッテンラーン・3

㉗出 願 人 スタミカーボン ビ オランダ国ゲリーン (番地なし)  
ー・ペー。

㉘代 理 人 弁理士 青山 蓑 外2名

審 査 官 宮 本 晴 視

㉙参考文献 特公 昭40-20486 (JP, B 1) 米国特許3048465 (US, A)

「Journal of Polymer Science」Vol.14 1976年1641頁~1658頁

1

2

## ⑳特許請求の範囲

1 濃度1~30重量%の、重量平均分子量60万以上のポリエチレンの溶液を紡糸して溶液状態のフィラメントを得、該溶液フィラメントを冷却することによってゲルフィラメントとし、得られたゲルフィラメントを延伸比が少なくとも11以上において延伸することにより得られうる少なくとも1.32GPaの引張強度と、少なくとも23.9GPaの弾性率を有するポリエチレン延伸フィラメント。

2 引張強度が少なくとも2GPa、弾性率が少なくとも40GPaである前記第1項のフィラメント。

## 発明の詳細な説明

本発明は少なくとも1.2GPaの引張強度を有するポリエチレン延伸フィラメントに関する。

フィラメントは線状ポリマーを紡糸することによって作られる。この方法ではポリマーを液状(熔融状、溶液状)にしてから紡糸する。このようにして得られたフィラメントは分子鎖がランダ

ムに配向しているため、次に長さ方向に延伸しなければならない。他の物質も紡糸できるけれども、フィラメントに紡糸できるという点からみれば鎖状巨大分子が重要である。側鎖はフィラメントの形成や機械的特性に悪影響をもつ。従つて、フィラメントの製造の基礎は可能な限り線状に近いポリマーを使用することにある。ただし、ほとんどの場合小さな程度の枝分れは避けがたいものであるが、これは実際には許容できる。

フィラメントを延伸すると、鎖状巨大分子が長さ方向に配向し、フィラメントの強度が増すが、得られる強度はほとんどの場合理論的に期待できる値よりはるかに小さい。既に、理論的に可能な値に近い引張り強さや、弾性率をもつフィラメントを得るために数多くの提案がなされてきた。これら提案は Plastica 31 (1978) 262-270 や Polymer Eng.Sci. 16 (1976) 725-734 などの雑誌に要約されて発表されているが、いずれも結果

は満足できるものではない。弾性率ならば十分に改良できるが、引張り強さはそうでない事例が多く、さらにフィラメントの生成が非常に緩慢なので、経済的な製造は見込めない。

ところが、ポリマー用溶剤を相当量含むポリマーフィラメントを膨潤点と融点との間にある温度で延伸すると、引張り強さと弾性率が共に大きいポリマーフィラメントが得られたことを今回見出した。この場合に、常法で可紡性溶液を紡糸し、生成したフィラメントを溶解温度以下に冷却してから、溶媒中にあるポリマーの膨潤点とポリマーの融点との間にある温度にフィラメントを加熱した後、延伸するのが好ましい。

一般に工業的規模で適用され、乾式紡糸と呼ばれている方法では、可紡性ポリマーの溶液をシャフトで紡糸し、このシャフトに通常は高温の空気を吹き付けてフィラメントから溶剤をほとんどかすべて蒸発させる。シャフト内の温度がポリマーの融点以下であるため、溶剤が蒸発したときにポリマーが析出する。これにより紡糸口の出口では依然としてかなり低いフィラメントの機械的強度が大きくなる。この強度はポリマーの融点以下の温度で延伸操作すると、さらに大きくなる。

つぎに、本発明のフィラメント製造の一具体例を示す第1図を参照して本発明を説明する。

本発明によれば、ポリマー溶液1の紡糸直後に行なうフィラメントからの溶剤の蒸発は冷却時に促進されない。フィラメントは適当な方法で、フィラメントを冷却浴2（例えば水浴）に通すか、あるいは空気がほとんど全く吹き付けられていないシャフトに通すことによつて溶剤中のポリマーの溶解温度以下、特にポリマーの膨潤点以下に冷却できる。溶剤がフィラメントから自然に若干量蒸発することがあるが、これは避けることができない。

これは蒸発を積極的に促進させず、従つてフィラメントの溶剤量を小さな値に、例えばポリマーに対して溶剤量が25重量%以下に、好ましくは溶剤がポリマーに対し重量で等量以下に減少させない限り、何ら問題を引き起さない。所望ならば、溶剤蒸気を含むふん囲気で紡糸を行なうことによつて溶剤の蒸発を押えたり、抑制することができる。

溶剤中のポリマーの溶解温度以下、特にポリマ

ーの膨潤点以下に冷却すると、紡糸液からポリマーが析出し、そしてゲルが生成する。このポリマーゲルからなるフィラメント（ゲルフィラメントともいう）3は紡糸によく使用されているガイド、ロール4、6などによつてさらに加工処理するのに必要な機械的強度を十分に持ち合わせている。この種のフィラメントは溶剤中のフィラメントの膨潤点とポリマーの融点との間にある温度に加熱すれば、その温度で延伸できる。これは所要温度に保持したガス状か液状の媒体を含む領域にフィラメントを通すと実施できる。ガス状媒体として空気を使用する管状オープン5が好適であるが、勿論液体浴あるいは他の適当な装置も使用できる。ガス状媒体は取扱い易いので好ましい。フィラメントを延伸している間に、溶剤が蒸発する。液状媒体を使用する場合には、溶剤がこの媒体に溶解する。蒸発は例えば延伸域のフィラメントにガスか空気の流れを導びくなどして溶剤蒸気を除去するなどの適当な手段によつて促進するのが好ましい。溶剤はその少なくとも一部を蒸発しなければならないが、少なくとも溶剤の大部分を蒸発するのが好ましい。というのは、延伸域の出口端におけるフィラメントの溶剤含率はきわめて小さな値、例えば固形分に対して数%程度でなければならないからである。この最終段階で得られるフィラメントには溶剤が残らないようにしなければならない。従つて、延伸域内で既に溶剤が全くかほとんどない条件を設定するのが有利である。

本発明によれば驚くべきことに、公知乾式紡糸法のいかなるものによつても得ることができないきわめて大きな強度をもつ、即ち引張り強さ及び弾性率がきわめて大きい延伸されたフィラメントを得ることを可能とするゲルフィラメントが得られる。前述した文献に記載されている方法によつても弾性率の大きいフィラメントが得られることは認めるが、この方法では引張り強さに関して大きな問題が残る。また、この方法は生産率が低い。

本発明と公知乾式紡糸法の相違点は前者では可紡性材料がこれの溶剤中で少なくとも膨潤する温度で該溶剤を相当量含むフィラメントを溶剤を除去しながら延伸するが、一方後者では溶剤を含んでいないフィラメントを延伸する点にある。

また乾式紡糸では線状ポリマーが適当な溶剤に可溶であることがひとつの要件である。可溶性ポリマーに対して使用できる溶剤は多数知られている。当業者ならば何ら困難を感じることなしに、沸点がフィラメントからの溶剤の蒸発をむずかしくする程高くないと同時に、溶剤の揮発を促進させると共に急激な蒸発によりフィラメントの生成を妨害する程低くない溶剤を選択できるはずである。また、溶剤はこのようなことが起きない圧力下で使用しなければならない。

ポリマーを適当な溶剤に溶解すると膨潤が生じる。溶剤を吸収して容積が増すと、かなり膨潤したゲルが形成する。しかし、このゲルはそのコンシステンシーならびに形状安定性からみて一種の固体物質とみなすべきである。そして、このポリマーは一般に配向した部分（結晶性部分）とそれ程配向していない部分（無定形部分）からなると考えられる。配向した部分が係留点（anchoring points）として挙動してゲルに形状安定性を付与するものだと考えられる。ゲルの形成と溶解は時間に依存する。所与のポリマーは所与の温度以上でのみ所与の溶剤に溶解させることができる。この溶解温度以下では膨潤はわずかしき起こらず、そして温度が低くなるにつれて、膨潤が小さくなり、所定の点にいたると膨潤は無視できる程度になる。

膨潤点すなわち膨潤温度とは容積が著しく増加すると共に、溶剤の吸収が著しくなる（ポリマー重量の5～10%）温度を意味するものである。

また別な言葉でいえば、膨潤温度（これより高い温度で延伸を行なう）とは10%の溶剤が疑いなく膨潤ポリマーに吸収される温度を意味するものである。

通常採用されている乾式紡糸法では、技術上及び経済上の理由から5～30重量%の溶液が使用される。このような溶液も本発明に使用できるが、濃度がより低い溶液を使用するのが一般的である。1～5重量%の溶液を使用するのが有利である。これによりさらに低い濃度も使用できるが、これといつて有利ではないし、また経済的にみれば不利である。適当な延伸比は実験により簡単に決定できる。所定の範囲内ではフィラメントの引張り強さ及び弾性率はほぼ延伸比に比例する。フィラメントの強度を大きくする場合には、延伸比

を大きくする必要がある。

延伸比の最小値は11であり、より好適な最小値は20である。30～40かこれ以上の延伸比も支障なく適用でき、この場合に得られるフィラメントの引張り強さ及び弾性率は従来法によつて得たフィラメントのそれらよりもかなり大きい。

公知乾式紡糸法では紡糸口金の紡糸口の直径は通常小さい。一般には直径は0.02～1.0mmである。小さい径（0.2mm以下）の紡糸口を使用する場合には、特に紡糸過程自体が紡糸液に存在する不純物に影響を受けやすい。従つて、固形不純物を注意深く取除いて、きれいな状態にしておかなければならない。多くの場合、フィルタを紡糸口金に設けている。にもかかわらず、目詰りがたびたび起きるので、短時間毎に紡糸口金をきれいにする必要があるので、本発明ではかなり大きい延伸比を適用できる上に、紡糸液のポリマー濃度を一般に低くできるので、0.2mm以上の例えば0.5～2.0mmかそれ以上の紡糸口を使用できる。

本発明のフィラメント製造に用いるポリマーは重量平均分子量が60万以上の高分子量ポリエチレンである。

このようなポリエチレンは支障なく飽和脂肪族及び環式炭化水素や芳香族炭化水素あるいはこれらの混合物例えば鉱油留分に溶解させることができる。好適なのはノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、デカリン、テトラリンなどの脂肪族か環式炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分である。

本発明のフィラメントは多くの用途に使用できる。本発明のフィラメントは繊維やフィラメントを補強材として使用する種々な材料の補強材として、そしてタイヤ用糸として適用できると共に、軽量ではあるが強度の大きいことが望ましい特徴になると考えられるすべての用途に適用できる。以上のほかにも用途が考えられることはいうまでもない。

本発明を以下実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 40 実施例 1

高分子量（ $\overline{M}_w \approx 1.5 \times 10^6$ ）のポリエチレンを145℃でデカリンに溶解して2重量%の溶液を作った。130℃で紡糸口金が0.5mmの紡糸口金を用いてこの溶液を紡糸した。室温に保持した水浴にフ

7

8

イラメントを通してこれを冷却した。外見がゲル状で、依然として約98%の溶剤を含んでいた太さ0.7mmの冷却されたフィラメントを次に120°Cに加熱した管状オープンに通し、そして種々な延伸比で延伸した。

この実施態様は第1図に図式的に示してある。

第2図及び第3図はそれぞれ延伸比と引張り強さ及び弾性率との関係を示すグラフである。弾性率は60GPa以上で、引張り強さはほぼ3GPaであるが、公知方法で得たポリエチレンフィラメントの弾性率は2~3GPaで、その引張り強さは約0.1GPaであつた。第2図及び第3図のグラフに示した異なる延伸比とフィラメントの弾性率及び引張り強さとの関係を表1にまとめる。

引張り強さが1.32GPa以上のポリエチレンフィラメントは本発明によつて容易に作ることができる。

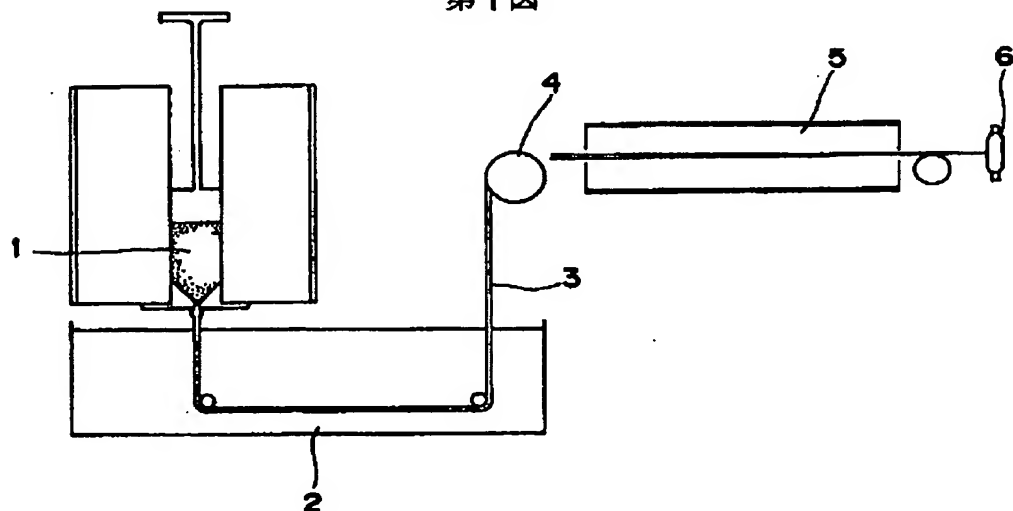
実験番号	延伸比	弾性率GPa	引張り強さGPa
1	1	9.4	0.09
2	3	5.4	0.27
3	7	17.0	0.73
4	8	17.6	0.81
5	11	23.9	1.32

実験番号	延伸比	弾性率GPa	引張り強さGPa
6	12	37.5	1.65
7	13	40.9	1.72
8	15	41.0	1.72
9	17	43.1	2.11
10	25	69.0	2.90
11	32	80.2	3.02

#### 図面の簡単な説明

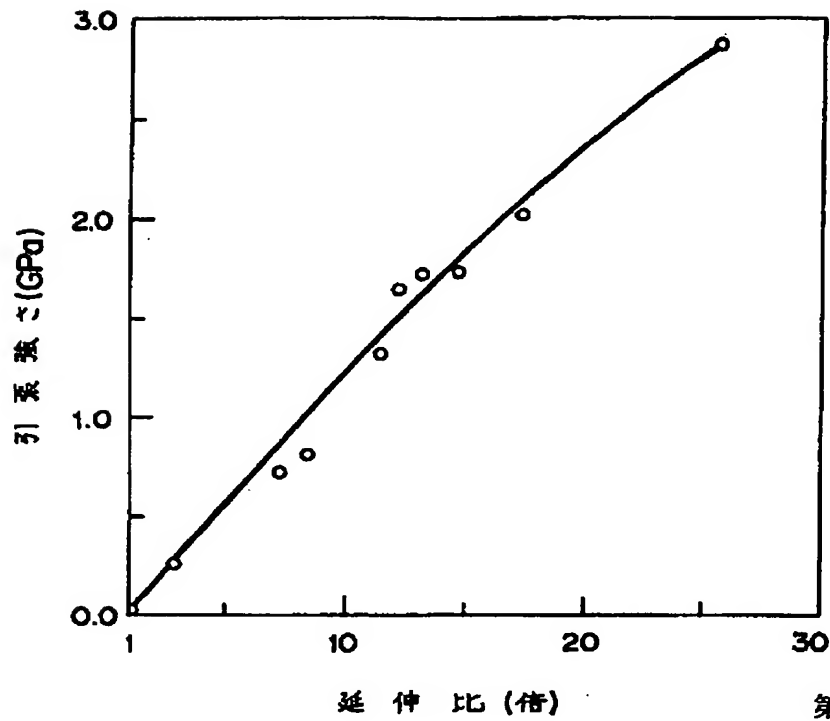
第1図は本発明方法の実施態様を図式的に説明する図であり、第2図は延伸比とフィラメントの引張り強さとの関係を示すグラフであり、そして第3図は延伸比とフィラメントの弾性率との関係を示すグラフである。

1……ポリマー溶液、2……冷却浴、3……ポリマーゲル、4……ロール、5……オープン、6……ロール。



第1図

第2図



第3図

